

10/018732
PCT/JP00/04000

JP00/4000 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 AUG 2000
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月14日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第259914号

出願人
Applicant(s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000
WIPO PCT

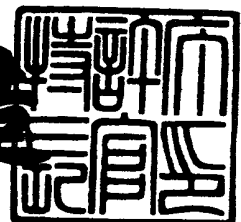
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057475

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110914W01

【提出日】 平成11年 9月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D02G 3/02
D02G 1/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 カネボウ合繊株式会社
内

【氏名】 小椋 東一

【発明者】

【住所又は居所】 防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 梶山 宏史

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸からなる仮燃糸およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてポリ乳酸からなる仮燃糸であって、ポリ乳酸がモノマー量0.5重量%以下であることを特徴とする仮燃糸。

【請求項2】 ポリ乳酸が、L体が95%以上のものであることを特徴とする請求項1記載の仮燃糸。

【請求項3】 ポリ乳酸が、直鎖状のものであることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の仮燃糸。

【請求項4】 ポリ乳酸が、相対粘度が2.7～3.9のものであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の仮燃糸。

【請求項5】 ポリ乳酸が、Sn（錫）の含有量が30ppm以下のものであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の仮燃糸。

【請求項6】 仮燃糸の引張強度が、2.8g/d以上であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の仮燃糸。

【請求項7】 仮燃糸の伸縮復元率が、10%以上であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の仮燃糸。

【請求項8】 施燃体がクロスベルト又はピンである仮燃機を用いて、主としてポリ乳酸からなる繊維から仮燃糸を製造する方法であって、ポリ乳酸が特許請求の項1～5の何れかに記載のポリ乳酸であることを特徴とする仮燃糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主としてポリ乳酸からなる仮燃糸および当該仮燃糸の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在最も広く利用されている繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表

されるポリエステルや、6ナイロン、66ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

合成樹脂は、大量かつ安価に製造できるというメリットがある反面、廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述の合成樹脂からなる繊維は自然環境下では殆ど分解せず、焼却すると高い燃焼熱が発生する恐れがある。

このような背景の下、生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂には優れた生分解性があるが、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどの従来から広く用いられている非分解性の合成樹脂に比べて実用性が低く問題が多い。

【0003】

例えば、上述の合成樹脂からなる仮燃糸は、加工中に糸切れが多発するため、長期の操業が困難であり、引張強度、伸縮復元率が低く、仮燃加工糸としての捲縮特性が極めて乏しい。又、織り編み加工等の後加工において糸切れや毛羽が多発するため、好品位の生地が安定的に提供できないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、仮燃糸の原料となるポリ乳酸の物性を著しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用いることにより、操業性と物性に優れる仮燃糸を発明したものであって、その目的とするところは、操業性に優れること、すなわち、仮燃加工が可能であって、糸切れ、単糸切れがなく、さらに繊維物性に優れること、引張強度、伸縮復元率等の物性値がポリエステルの仮燃糸に匹敵し、実用上問題のないポリ乳酸からなる仮燃糸とその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上述の目的は、主としてポリ乳酸からなる仮燃糸であって、モノマー量が0.5重量%以下のポリ乳酸からなる仮燃糸、又はL体が95%以上のポリ乳酸からなる仮燃糸、又は直鎖状のポリ乳酸からなる仮燃糸、又は相対粘度が2.7～3.9のポリ乳酸からなる仮燃糸、又はSn（錫）の含有量が30ppm以下のポ

リ乳酸からなる仮燃糸によって達成される。

【0006】

さらに、上述のポリ乳酸からなり、かつ引張強度が2.8 g/d以上又は伸縮復元率が10%以上の仮燃糸によって達成される。

【0007】

さらに、施燃体がクロスベルト又はピンである仮燃機を用いて、上述のポリ乳酸からなる繊維から仮燃糸を製造する方法によって達成される。

【0008】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下であることが必要である。本発明でいうモノマーとは、後述するGPC分析法によって算出される分子量1000以下の成分のことである。モノマー量が0.5重量%を超えると、糸条が脆化し易くなり、かつ施燃体において極度のストレスがかかるため、引張強度が著しく低下するからである。又、同理由によって加工中に糸切れが多発して、仮燃の操業性が不安定となるからである。

【0009】

ポリ乳酸中の未反応のモノマーを取り除く方法としては、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引するのが一般的である。重合チップを適当な液体で洗浄したり、固相重合するなどの方法もある。

【0010】

さらに本発明におけるポリ乳酸としては、天然に存在するL-乳酸とその光学異性体であるD-乳酸、およびこれらの2量体であるLL-ラクチド、DD-ラクチド、LD-メソラクチド等が挙げられ、L体の比率は95%以上であることが好ましく、さらに好ましくは98%以上である。

【0011】

L体の比率が95%以上であれば、耐熱性が高いため、比較的高温で熱セットしても、引張強度が殆ど低下しないからである。又、十分に熱セットできるため、伸縮復元性が高くなり、優れた捲縮特性の仮燃糸を得ることができるからである。

【0012】

さらに、本発明におけるポリ乳酸は直鎖状であることが好ましい。すなわち、分岐構造のないことが好ましい。これまでに溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸の重合工程で分岐剤を添加する方法が提案されている。しかしながら、通常のポリエステルに比べて、ポリ乳酸の場合は、分岐構造が仮撚糸の物性、操業性にはるかにマイナスに作用することが本発明者らによって明らかにされた。すなわち、分岐構造が存在しないポリ乳酸からなるマルチフィラメントは仮撚時に糸切れが少なく、これによって得られる仮撚糸は、分岐構造があるものに比べると引張強度が高いという利点がある。

【0013】

分岐構造のない直鎖構造のポリ乳酸を得るためには、ポリマーの原料として分岐構造を生成させるもの、例えば3価、4価のアルコールやカルボン酸等を使用しないことが必要であり、何らかの理由でこれらを使用することがあっても、仮撚操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量に留めておくことが肝要である。

【0014】

さらに、本発明におけるポリ乳酸は、相対粘度(η_{rel})が2.7~3.9であることが好ましい。相対粘度が、2.7~3.9であれば、より優れた仮撚糸を得ることができるからである。すなわち、引張強度の低下が最小限に抑えられ、仮撚工程において糸切れが減少するからである。

【0015】

さらに、本発明におけるポリ乳酸は、ポリマー中のSn(錫)の含有量が30ppm以下であることが好ましい。Sn系の触媒は、ポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、Snの含有量が30ppm以下であれば、引張強度の低下が最小限に抑えられ、仮撚工程において糸切れが減少するからである。

【0016】

本発明に用いる仮撚原糸には、上述の物性を有しない他のポリ乳酸やポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も併用の原料として用いることができるが、生分解性を有する仮撚糸の場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

【0017】

本発明における仮燃糸は、引張強度が 2.8 g/d 以上であることが好ましい。引張強度が 2.8 g/d 以上であれば、織り編み加工等の後工程において、糸切れや毛羽が減少するからである。

【0018】

さらに、本発明における仮燃糸は、皺防止の観点からは、沸水収縮率が5%以上であることが好ましい。沸水収縮率が5%以上であれば、生地染色加工を施しても、皺ができないからである。

【0019】

また、強度を重視する場合には、沸水収縮率が15%以下であることが好ましい。15%以下であれば、寸法や目付が大幅に狂うことがなく、生地引張強度、引裂強度が保たれるからである。

【0020】

従って、皺防止と強度の両方を満足させたい場合には、沸水収縮率が5~15%であることが好ましい。

【0021】

さらに、本発明における仮燃糸は、伸縮復元率が10%以上であることが好ましい。伸縮復元率が10%以上であれば、生地に伸縮性が付与されて、ストレッチ性が要求される用途への展開が可能になるからである。又、仮燃糸の捲縮特性によって、膨らみ感のある生地を供給することができるからである。

【0022】

さらに、仮燃糸の原糸が上述のポリ乳酸からなる繊維であれば、既存の仮燃機を用いて仮燃することができるが、施燃体がゴム系の素材からなるクロスベルトタイプ、施燃体が金属からなるピンタイプが好ましく、中でもクロスベルトタイプが特に好ましい。

【0023】

というのも、ポリ乳酸からなる繊維は他の合成繊維に比べて本質的にやや脆いという欠点があるからである。そして、引っ張りなどの糸条の長手方向にかかる力に対しては強いが、曲げや折りなどの糸条の垂直方向にかかる力に対しては脆

く弱い。

【0024】

従って、ディスクタイプの仮燃機でも、本発明の仮燃糸は得られるが、施燃体における糸道が屈曲しており、かつこの状態で激しく扱われるため、引張り強度が著しく低下する。これに対して、ピンタイプの仮燃機が好ましいのは、施燃体における糸道が複雑に屈曲しているが、ピンの摩擦抵抗が小さいため、引張強度の低下が最小限に抑えられるからである。また、クロスベルトタイプの仮燃機が好ましいのは、施燃体での糸道が直線的であり、しかも施燃体がゴム系の素材からできているため摩擦抵抗が小さく、糸条にストレスが殆どかからないので、引張り強度が殆ど低下しないからである。

【0025】

熱セットするためのプレートヒーターの温度は、110～150℃が好ましく、さらに好ましくは120℃～140℃である。150℃以下では、ポリ乳酸の融点が170℃であるため、分子の配向が乱されることがなく、引っ張り強度が著しく低下することがない。110℃以上では、十分に熱セットできるため、伸縮復元率が高くなり、捲縮特性に優れた仮燃糸を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】

モノマー量が0.5重量%以下のポリ乳酸を用いれば、ポリ乳酸繊維の仮燃加工が可能となり、操作性が安定する。又、織り編み加工等の後工程で糸切れの少ない実用性のあるポリ乳酸からなる仮燃糸を安定的に供給することができる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により、具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0028】

<モノマー量>

試料を10mg/mLの濃度となるようにクロロホルムに溶解し、標準物質としてポリスチレンを用いて、GPC法によって分子量を測定し、分子量1000

以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【0029】

<相対粘度 η_{rel} >

フェノール/テトラクロロエタン = 60/40 の混合溶媒に試料を 1 g/dl の濃度になるように溶解し、ウペローデ粘度管を用いて 20℃ で相対粘度を測定した。

【0030】

<Sn (錫) 含有量>

試料 0.5 g を硫酸/硝酸により湿式灰化し、これを水で希釈して 50 mL 溶液とし、IPC 発光分析法によってポリマー中の Sn (錫) 含有量を測定した。

【0031】

(引張強度)

試料に表示繊維度の 1/10 g の初期荷重を与え、インストロン型の引張試験機を用いて、長さ 50 cm の試料を速度 50 cm/分 で引っ張り、切断時の強力から、次式により算出した。引張強度 (g/d) = 強力 / 実繊維度

【0032】

(破断伸度)

試料に表示繊維度の 1/10 g の初期荷重を与え、インストロン型の引張試験機を用いて、つかみ間隔 50 cm の試料を速度 50 cm/分 で引っ張り、切断時のつかみ間隔 (L) を測定し、次式により算出した。伸度 (%) = $(L - 50) / 50 \times 100$

【0033】

(沸水収縮率)

枠周 100 cm の検尺機を用いて、表示繊維度の 1/10 g の初期荷重を与え、捲き数 10 回の小かせを作製し、これに表示繊維度の 1/10 × 20 g の重荷重をかけて、常温の水中に浸漬し、8 分後の長さを測定した。次いで水中より取り出し、8 の字状にして 2 つに折り重ね、さらに 8 の字状にして沸騰水中で 80 分間浸漬し、その後再び水中にて表示繊維度の 1/10 × 20 g の重荷重をかけて、8 分後の長さを測定し、次式により算出した。

沸水収縮率 (%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

【0034】

(伸縮復元率)

試料に表示繊度の 1/10 g の初期荷重を与え、かせ長 40 cm 巻き数 10 回の小かせを作製し、これに表示繊度の 1/10 × 20 g の重荷重をかけて、温度 20 ± 2℃ の水中に 3 分間浸漬し、かせ長 (a) を測定し、次いで重荷重を取り除いて 2 分間放置した後再びかせ長 (b) を測定し、次式により算出した。伸縮

復元率 (%) = (a - b) / a × 100

【0035】

(仮燃の操業性)

仮燃の操業性を下記の基準によって総合的に評価した。

- ◎; 糸切れの頻度が、48 鍾中、1 回以下 / 1 日
- ; 糸切れの頻度が、48 鍾中、2 ~ 5 回 / 1 日
- △; 糸切れの頻度が、48 鍾中、6 ~ 15 回 / 1 日
- ×; 糸切れの頻度が、48 鍾中、16 回以上 / 1 日

【0036】

(製織の操業性)

WJL を用いて製織した場合の操業性を下記の基準によって総合的に評価した。

- ◎; 糸切れの頻度が、1 日で 0 回
- ; 糸切れの頻度が、1 日で 1 ~ 2 回
- △; 糸切れの頻度が、1 日で 3 ~ 9 回
- ×; 糸切れの頻度が、1 日で 10 回以上

【0037】

(織物の風合)

生地 の 風合 を 下 記 の 基 準 に よ っ て 総 合 的 に 評 価 し た。

- ◎; レギュラーポリエステル糸使用時とほぼ同等の膨らみ感がある。
- ; レギュラーポリエステル糸使用時に比べてやや膨らみ感到欠ける。
- △; 原糸使用時に比べてやや膨らみ感がある。

×； 膨らみ感が殆どない。

【0038】

(実施例1)

施燃体がクロスベルトである仮燃機33H-マッハクリンパー（村田機械社製）を用いて、表1に示す組成のポリ乳酸からなる繊維から、130℃で熱セットして、引張強度3.6 g/d、伸縮復元率16.4%の仮燃糸が得られた。操作性は良好で、1トン以上加工したが糸切れは殆どなかった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れは殆どなく、十分な膨らみ感のある生地が製造できた。

【0039】

(実施例2)

施燃体がピンである仮燃機ST-5（三菱重工社製）を用いて、表1に示す組成のポリ乳酸からなる繊維から、130℃で熱セットして、引張強度3.3 g/d、伸縮復元率14.8%の仮燃糸が得られた。操作性は比較的良好で、1トン以上加工したが糸切れはあまりなかった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れが殆どなく、十分な膨らみ感のある生地が製造できた。

【0040】

(比較例1)

施燃体がクロスベルトである村田機械製の仮燃機33H-マッハクリンパーを用いて、モノマー量の多いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度2.1 g/d、伸縮復元率13.3%の仮燃糸が得られた。モノマー量が多いため、引張り強度が低くなり、糸切れが多く発生するなど操作性がかなり悪かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したが、糸切れが多かった。

【0041】

(実施例3)

比較例1で用いた仮燃機を用いて、表1に示すL体の割合が少ないポリ乳酸からなる繊維から、引張強度1.4 g/d、伸縮復元率6.7%の仮燃糸が得られた。沸水収縮率はやや高く操作性にやや劣るものの、この仮燃糸を緯糸にして、

ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れはあまりなかった。

【0042】

(実施例4)

比較例1で用いた仮燃機を用いて、表1に示す分岐のあるポリ乳酸からなる繊維から、引張強度2.5 g/d、伸縮復元率13.1%の仮燃糸が得られた。分岐のない実施例1に比べて引張強度が劣るため多少糸切れするなど操業性はやや不良であったが、伸縮復元率は10%以上と高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

【0043】

(実施例5)

比較例1で用いた仮燃機を用いて、表1に示す相対粘度の低いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度1.8 g/d、伸縮復元率14.5%の仮燃糸が得られた。相対粘度が好適な値の実施例1に比べて引張強度が劣るため、多少糸切れするなど操業性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

【0044】

(実施例6)

比較例1で用いた仮燃機を用いて、表1に示す相対粘度の高いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度2.6 g/d、伸縮復元率13.3%の仮燃糸が得られた。相対粘度が好適な値の実施例1に比べて引張強度が劣るため、多少糸切れするなど操業性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

【0045】

(実施例7)

比較例1で用いた仮燃機を用いて、表1に示すSn(錫)の含有量の多いポリ乳酸からなる繊維から、引張強度1.5 g/d、伸縮復元率12.8%の仮燃糸

が得られた。Sn量の少ない実施例1に比べて引張強度が低く、多少糸切れするなど操業性はやや不良であったが、沸水収縮率が低く伸縮復元率が高かった。この仮燃糸を緯糸にして、ウォータージェット機を用いて製織したところ、糸切れもあまりなく、膨らみ感のある生地が製造できた。

【0046】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Sn含有量 ppm	16	16	18	21	19	16	15	62
ポリマー相対 粘度 η_{rel}	3.05	3.05	2.92	3.05	3.04	2.05	4.02	2.94
モノマー量 重量%	0.24	0.24	1.02	0.27	0.26	0.25	0.24	0.24
分岐構造	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し
L体%	98.6	98.6	98.2	92.6	99.0	97.6	97.0	95.5
施燃体	クロスベ ルト	ピン	クロスベ ルト	クロスベ ルト	クロスベ ルト	クロスベ ルト	クロスベ ルト	クロスベ ルト
プレートヒータ ー温度℃	130	130	130	130	130	130	130	130
引張強度 g/d	3.6	3.3	2.1	1.4	2.5	1.8	2.6	1.5
破断伸度 %	26.7	27.2	26.4	22.2	28.7	24.2	27.4	25.0
伸縮復元 率%	16.4	14.8	13.3	6.7	13.1	14.5	13.3	12.8
沸水収縮 率%	10.8	9.8	10.3	25.1	10.4	10.1	12.3	11.6
仮燃の操 業性	◎	○	×	△	△	△	△	△
製織の操 業性	◎	◎	×	○	○	○	○	○
織物の風 合	◎	◎	○	△	○	○	○	○

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 引張強度、伸縮復元率等の物性値がポリエステルの仮燃糸に匹敵し、実用上問題のないポリ乳酸からなる仮燃糸と、その製造方法を提供すること。

【解決手段】 主としてポリ乳酸からなる仮燃糸であって、ポリ乳酸がモノマー量 0.5 重量%以下であることを特徴とする仮燃糸、及び当該ポリ乳酸からなる繊維を用いて、施燃体がクロスベルト又はピンである仮燃機を用いて、仮燃糸を製造する方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000952]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区墨田5丁目17番4号

氏 名

鐘紡株式会社



1

1